

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 196 22 522 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 10/12  
H 05 B 3/74  
H 05 B 3/10  
D 01 D 13/02

21 Aktenzeichen: 196 22 522.1-45  
22 Anmeldetag: 5. 6. 96  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 22. 1. 98

DE 196 22 522 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

72 Erfinder:

Semar, Wolfgang, Dr.-Ing., 55129 Mainz, DE;  
Zborowski, Janusz, Dr.-Ing., 55218 Ingelheim, DE;  
Pannhorst, Wolfgang, Dr.rer.nat., 55116 Mainz, DE;  
Weinberg, Waldemar, Dr., 55444 Seibersbach, DE;  
Mirsch, Klaus, 55129 Mainz, DE; Dunkl, Michael,  
Dr.-Ing., 55276 Oppenheim, DE; Aloy, Bartolome,  
55120 Mainz, DE; Waidhas, Werner, 55124 Mainz,  
DE; Bürkner, Monika, 55129 Mainz, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 37 15 220  
US 36 00 204

54 Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten Glaskeramik-Formkörpern

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten Glaskeramik-Formkörpern mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $-0,5 \times 10^{-6}/K$  bis  $1,8 \times 10^{-6}/K$  im Bereich zwischen  $20^\circ C$  und  $700^\circ C$ , wobei keramisierbares Glaspulver und/oder Glaskeramik-Pulver aus dem System  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  im Schlickerguß mittels poröser Formen zu einem Grünkörper geformt, getrocknet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis  $600^\circ C$  vorgetempert und anschließend glasfirt und dann bis zum Erreichen der Sintertemperatur bis zu relativen Dichten von größer 0,96 gesintert und keramisiert wird, und wobei das Glaspulver und/oder das Glaskeramik-Pulver in einer ersten Korngrößen-Fraktion kleiner  $63 \mu m$ , insbesondere kleiner  $45 \mu m$  und in einer zweiten Korngrößen-Fraktion kleiner  $7 \mu m$ , in einem Verhältnis der Fraktionen zueinander zwischen 2 : 1 und 4 : 1, zu einem stabilen, gießfähigen Schlicker zubereitet wird. Das Verfahren ist dabei zur Herstellung von technischer Keramik, aber auch von kompliziert geformten, großvolumigen und dünnwandigen Hohlgefäßen, insbesondere zur Verwendung als thermoschockbeständiges Kochgeschirr ebenso gut geeignet, wie für Kochplatten, Vollgußteile und Komposite.

DE 196 22 522 C 1

Die Erfindung hat ein Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten Glaskeramik-Formkörpern mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $-0,5 \times 10^{-6}/K$  bis  $1,8 \times 10^{-6}/K$  im Temperaturbereich zwischen 20 und 700°C zum Inhalt, wobei feinteiliges keramisierbares Glas und/oder Glaskeramik-Pulver aus dem System  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  im Schlickerguß mittels poröser Formen zu Grünkörpern geformt, getrocknet und dann bei Temperaturen ab 700°C bis zum Erreichen der Sintertemperatur bis zu relativen Dichten von größer 0,96 gesintert und keramisiert wird.

Gläser befinden sich bei Abkühlung der Schmelze unter dem Schmelzpunkt der Kristalle gleicher chemischer Zusammensetzung im Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit. Daß die Kristallisation dabei unterbleibt, liegt hauptsächlich daran, daß das Kristallwachstum, das durch die Diffusion der Komponenten gesteuert wird, infolge der mit sinkender Temperatur schnell steigenden Viskosität der Schmelze viel zu langsam vor sich geht, oder die Zahl der Keime, aus denen sich die Kristallite (kleinste Partikel, an denen Kristallstruktur nachweisbar ist) bilden können, zu gering ist. Bei den Glaskeramiken wird dagegen die Kristallitbildung in geeigneten Glassystemen gezielt stimuliert, um Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften zu erhalten.

Ausgangspunkt zur Herstellung von Glaskeramiken ist eine Glasschmelze aus der zunächst, z. B. durch Pressen, Blasen, Walzen oder Gießen die gewünschten Gegenstände geformt werden. Bei einer anschließenden Wärmebehandlung nach exakt vorbestimmter Temperatur-Zeit-Kurve bilden sich dann submikroskopisch feine Kristallite; Voraussetzung dazu ist die Zugabe von Stoffen mit hohem Schmelzpunkt (meist  $TiO_2$  und  $ZrO_2$ ) zur Schmelze, welche bei ihrer Ausscheidung als Keimbildner die Kristallisation in Gang setzen. Wesentlich ist dabei, daß der Temperaturbereich der maximalen Keimbildungshäufigkeit unterhalb des Temperaturbereiches der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegt; dann kann das Glas beim Abkühlen der Schmelze nicht kristallisieren, solange die Keime noch fehlen. Erst wenn diese sich im Temperaturbereich der maximalen Keimbildungshäufigkeit in genügender Zahl gebildet haben, können beim Wiedererhitzen auf die Temperatur der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit die gewünschten winzigen Kristallite in großer Zahl (bis zu  $10^{17}/cm^3$ ) entstehen. Der Kristallanteil im Volumen kann schließlich, je nach den angestrebten Eigenschaften 50–90% betragen.

Die technische Bedeutung der Glaskeramiken liegt darin, daß ihre Eigenschaften nicht allein durch den glasigen Anteil, sondern entscheidend auch durch die entstandenen Kristallarten bestimmt werden. Besondere Bedeutung haben Systeme erlangt, bei denen sich Kristallphasen von sehr niedriger oder sogar negativer Wärmeausdehnung bilden (z. B. Lithium-Alurno-Silicate); man erhält dadurch Werkstoffe mit nahezu Null-Ausdehnung über einen weiten Temperaturbereich, die bis ca. 800°C formbeständig und völlig unempfindlich gegen schroffen Temperaturwechsel sind und daher beispielsweise für Herdplatten, Hauswirtschaftsglas, Teleskop-Spiegelträger, Längenstandards usw. verwendet werden.

Auch Hohl- und Hauswirtschafts-Glas wird aus Glaskeramik hergestellt.

Die Produkte aus dieser Gruppe, die zuerst unter der Bezeichnung Pyroflam® (Corning), opak und jena 2000®

(Schott), transparent, für den Haushalt auf den Markt kamen, zeichnen sich ebenfalls durch einen nahe bei Null liegenden Wärmeausdehnungskoeffizienten aus. Sie können daher ohne Schaden auch den stärksten Temperaturschocks ausgesetzt z. B. aus dem Kühlschrank auf eine heiße Herdplatte gestellt werden. Die opake Glaskeramik steht optisch dem Porzellan nahe, was durch größeres Wachstum der Mikro-Kristallite im Keramisierungsprozeß erreicht wird.

Während die Formgebung der Schüsseln, Pfannen usw. bisher ausschließlich im Preßverfahren geschah, gelang es in neueren Entwicklungen, die an sich schwer verarbeitbare Glaskeramikschemelze auch im Blasverfahren auszuformen. Damit ist auch die Einbeziehung dünnwandiger Glasgefäße in das Glaskeramikprogramm für den Haushalt möglich geworden, das durch die völlig hitze- und abschreck-unempfindlichen dekorierten Glasgegenstände nochmals erweitert wird.

Aus der US-Patentschrift 3,600,204 ist ein kristalliner Keramikgegenstand, mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen  $0-15 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  im Bereich von  $0^{\circ}C-1000^{\circ}C$  und ausgezeichneter Dimensionsstabilität bei Temperaturen bis zu  $900^{\circ}C$  bekannt, der aus Kristallen besteht, die alle einen Durchmesser von kleiner als 10 Mikron aufweisen, und die in einer glasigen Matrix verteilt sind. Der kristalline Anteil beträgt dabei mindestens 90 Gew.-% des Gegenstandes und besteht ausschließlich aus  $\beta$ -Spodumen Mischkristallen mit bis zu 15 Gew.-% Mullitanteil. Die Entstehung der Kristalle erfolgt "in situ" aus einer Glaszusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) mit 3,5–7,5%  $Li_2O$ , 15–30%  $Al_2O_3$  und 65–80%  $SiO_2$ , wobei das Mol-Verhältnis von  $Al_2O_3:Li_2O$  zwischen 1,0 und 1,5 liegt, und die Summe von  $Li_2O, Al_2O_3$  und  $SiO_2$  mindestens 98% der Gesamtzusammensetzung ausmacht.

Die Aufgabe der US 3,600,204 ist es, ein keramisches Material mit ausgezeichneter Thermoschockbeständigkeit und exzellenter Dimensionsstabilität, auch im Langzeiteinsatz bei Temperaturen bis zu  $900^{\circ}C$ , in erster Linie für Wärmeaustauscher vorzuschlagen.

Der US-PS 3,715,220 ist ein Keramikgegenstand zu entnehmen, der aus einer Mischung von gesinterten verfestigten Teilchen, die zu 100 Gew.-% unter 4 mesh liegen, besteht. Der Gegenstand ist charakterisiert durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $0 \pm 1 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , im Temperaturbereich zwischen  $5^{\circ}C$  und  $35^{\circ}C$ , durch eine offene Porosität unter 1% und durch feinteilige anorganische Kristalle als vorherrschende Komponente, verteilt in einer glasigen Matrix.

Die Mischung der Teilchen besteht dabei aus zwei verschiedenen Glasmaterialien

– 45–50 Gew.-% eines ersten feinteiligen Glasmaterials mit (in Gew.-% auf Oxidbasis) 70–74%  $SiO_2$ , 22–24%  $Al_2O_3$ , 4–6%  $Li_2O$  und 0–2% anderen Oxiden, mit einem Mol-Verhältnis von  $Al_2O_3:Li_2O$  von nicht mehr als 1,5 und

– 45–55 Gew.-% eines zweiten feinteiligen Glasmaterials mit (in Gew.-% auf Oxidbasis) 68–72%  $SiO_2$ , 17–19%  $Al_2O_3$ , 4–6%  $TiO_2$ , 2–4%  $Li_2O$ , wobei die Summe von  $SiO_2, Al_2O_3, TiO_2$  und  $Li_2O$  95% der Glaszusammensetzung des zweiten Materials ausmacht, 2–4%  $MgO$ , 0–2%  $ZnO$  und 0–2% anderen Oxiden.

Aus dieser Mischung von zwei verschiedenen Glasmaterialien, die zusammen in einer Mühle zu einer Korngrößenfraktion mit einer typischen Korngrößen-

verteilung aufbereitet werden, wird ein grüner Formkörper hergestellt und folgender Temperaturbehandlung unterzogen:

- Aufheizen von Raumtemperatur auf etwa 1020°—1080°C
- Halten bei 1020°—1080°C mindestens 30 min
- weiteres Aufheizen von 1020°—1080°C auf 1150°—1210°C
- Halten bei 1150°—1210°C mindestens 30 min
- weiteres Aufheizen von 1150°—1210° auf 1250°—1270°C
- Halten bei 1250°—1270°C für mindestens 1 h, dann Abkühlen auf Raumtemperatur

Aufgabe der US 3,715,220 ist es, mit Hilfe konventioneller Formgebungsmethoden wie Schlickergießen, Pressen, isostatischem Pressen, Extrusionstechniken, Spritzgießen und ähnlichen, grüne Formkörper herzustellen und so temperaturzubehandeln, daß volumenstabile Werkstoffe ohne Wärmedehnung für z. B. Oberflächenplatten, optische Werkzeuge, Teleskop-Spiegelträger und ähnliche Anwendungsgebiete entstehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung dichtsinternder  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glaskeramiken bereitzustellen, die eine relative Dichte größer oder gleich 0,96 aufweisen.

Das Verfahren soll dabei zur Herstellung auch kompliziert geformter, großvolumiger, und auch dünnwandiger Hohlgefäße, insbesondere für thermoschockbeständiges Kochgeschirr, ebenso wie für Platten und Vollgußteile geeignet sein.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Glas und/oder die Glaskeramik in einer ersten Korngrößen-Fraktion von mindestens 90% kleiner 63 µm, insbesondere kleiner 45 µm und in einer zweiten Korngrößen-Fraktion kleiner 7 µm, in einem Verhältnis der Fraktionen zueinander zwischen 2:1 und 4:1, insbesondere von 3:1, zu einem stabilen, gießfähigen Schlicker mit einem Feststoffanteil bis zu 85% zubereitet wird.

Der Schlicker kann dabei auch ohne jegliche Zugabe von organischen und/oder anorganischen Additiven stabil und gießfähig zubereitet werden.

Dabei wird ein keramisierbares Glas und/oder eine Glaskeramik mit einem Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

$\text{Li}_2\text{O}$	2,0	-	6,0
$\text{Na}_2\text{O}$	0	-	4,0
$\text{K}_2\text{O}$	0	-	4,0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0	-	4,0
$\text{MgO}$	0	-	3,0
$\text{ZnO}$	0	-	4,0
$\text{CaO}$	0	-	1,0
$\text{SrO}$	0	-	2,0
$\text{BaO}$	0	-	3,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17	-	28
$\text{SiO}_2$	50	-	75
$\text{TiO}_2$	0	-	7,0
$\text{ZrO}_2$	0	-	3,5
$\text{SnO}_2$	0	-	2,0
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,0	-	7,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	0	-	8,0

und färbenden Komponenten wie  $\text{V}_2\text{O}_5$  0—2,0;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0—2,0;  $\text{MnO}_2$  0—2,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0—2,0;  $\text{CoO}$  0—2,0;  $\text{NiO}$  0—2,0 eingesetzt.

Bei einer bis 900°C gesinterten Glaskeramik mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich zwischen 20 und 700°C von  $0,0 \pm 0,5 \times 10^{-6}/\text{K}$  werden dabei Hochquarz-Mischkristalle (HQM) als wesentliche Kristallphase ausgebildet, während bei einer bis 1200°C gesinterten Glaskeramik mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich zwischen 20 und 700°C von  $0,0 \pm 0,5 \times 10^{-6}/\text{K}$  bis  $1,8 \times 10^{-6}/\text{K}$  als wesentliche Kristallphase Keatit-Mischkristalle erzeugt werden.

In bevorzugter Ausführungsform wird der grüne Formkörper nach der Trocknung, vor dem Sintern und/oder Keramisieren auf 500°C aufgeheizt, einige Zeit gehalten und dann bei Temperaturen bis zu 600°C vorgegärt, um anschließend mittels eines Glasurschlickers glasiert zu werden.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung werden bis zu 100% des Anteils des keramisierbaren Glases der Korngrößen-Fraktion 90% kleiner 63 µm durch bereits keramisiertes Pulver des gleichen chem. Zusammensetzungsbereiches wie das Glas, ersetzt.

Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß bei größeren Gegenständen, insbesondere mit komplizierter geometrischer Form die Neigung zur Deformation verringert bzw. eliminiert wird.

Es ist aber auch möglich und sinnvoll, ebenfalls bis zu 100% des Anteils des keramisierbaren Glases der Korngrößen-Fraktion kleiner 7 µm durch bereits keramisiertes Pulver zu ersetzen, wenn z. B. sehr große und/oder dünnwandige Hohlkörper hergestellt werden, die beim Brand nicht unkontrolliert schwinden und/oder deformieren dürfen.

Für den Fall, daß Pulver aus bereits keramisierten Glaskeramiken, die Keatit-Mischkristalle aufweisen mit feinkörnigem, keramisierbarem Glas gemeinsam zur Schlickerbildung eingesetzt werden, können nach dem Sintern und Keramisieren bis zu 900°C auch Hochquarz- und Keatit-Mischkristalle gemeinsam als wesent-

liche Kristallphasen ausgebildet werden.

Die Mischung aus durchscheinenden Hochquarz-Mischkristallen mit opaker Keatit-Phase kann darüberhinaus einen sehr dekorativen Effekt ergeben.

Die Verwendung von bereits keramisiertem Material führt allerdings zwangsläufig zu höheren Werten des Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , da bei höheren Temperaturen, insbesondere über 1100°C gesintert werden muß, und dabei Keatit-Mischkristalle als Kristallphase gebildet werden.

Auch bei beiden Korngrößen-Fractionen gleichzeitig bereits keramisierten Pulver-Anteil mit einzubringen, hat sich bei Versuchen als vorteilhaft im Hinblick auf die Formstabilität während des Brennens erwiesen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Schlicker aus den z. Teil naß vermahlenen und naß in wäßrigen Suspensionen aufbereiteten Korngrößen-Fractionen als den Ausgangskomponenten hergestellt, wobei der Schlicker auf einen Wassergehalt von kleiner 23%, insbesondere von 17,5% bis 18,5% eingestellt wird.

Als Alternative zu diesem Verfahren besteht die Möglichkeit, daß eine Korngrößen-Fraktion, insbesondere die mit Korngrößen kleiner 7  $\mu\text{m}$ , nachdem sie naß aufbereitet wurde, z. B. durch Gefriertrocknung getrocknet wird und in trockener Form der anderen Ausgangskomponente zur Herstellung des Schlickers beigegeben wird.

Wenn der Schlicker gießfähig zubereitet ist, wird er in poröse Formen gegossen.

Die sog. Scherbenbildung beruht dabei auf dem kapillaren Saugvermögen der benetzbaren Form für den Wasseranteil des Schlickers. Bei dem Ansaugvorgang lagern sich die Teilchen des Schlickers an der Formoberfläche an und erschweren den weiteren Wassertransport.

Die Zeit zur Erlangung einer betrieblich notwendigen Scherbenstärke wird als Standzeit bezeichnet. Sie soll so kurz wie möglich sein — erreichbar durch Einstellung des Verflüssigungsgrades, Beachtung der Dosierung des Feinstkornanteils und künstliche Ansteifmaßnahmen, z. B. durch Zusatz von Tonerdeschmelzzement in geringen Mengen, o. ä. Substanzen.

Als Formenwerkstoff wird aus wirtschaftlichen Gründen Gips verwendet, ausgehend von  $\alpha + \beta$ -Halbhydrat (35 bis 65%  $\alpha$ -Halbhydrat). Die Porengrößen von Gipsformen liegen bei 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ , was bei einem Porenvolumen um 50% günstig ist.

Die treibende Kraft beim Prozeß der Scherbenbildung ist die Kapillarakktivität für die Füllung des feinen Kapillarsystems zwischen den nadeligen Kristallen der Gipsform. Man kann diesen Vorgang formal auch als Diffusion beschreiben.

Nachdem der so hergestellte Grünkörper entformt, und getrocknet wurde, wird er bei Temperaturen bis 600°C vortempert, wenn er glasiert werden soll.

Der hier nach der Erfindung eingesetzte Glasurenschlicker wird in bevorzugter Aufbereitungsweise aus einer naß aufbereiteten und anschließend getrockneten und gepulverten Korngrößen-Fraktion kleiner 5  $\mu\text{m}$  durch Zusatz von entmineralisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 50 : 50 hergestellt.

Der gegebenenfalls vorgebrannte und anschließend glasierte Formkörper durchläuft dann ein Brennprogramm, das von Raumtemperatur mit etwa 5 K  $\text{min}^{-1}$  auf 500°C aufheizt, bei dieser Temperatur etwa 60 min hält, dann mit 1 bis 5 K  $\text{min}^{-1}$  weiter auf 750°C aufheizt, ohne Haltezeit anschließend mit 0,5 bis 1 K  $\text{min}^{-1}$  auf

815°C weiterheizt, bei dieser Temperatur etwa 60 min hält und dann mit 3 bis 5 K  $\text{min}^{-1}$  bis zur Temperatur von 1200°C weiterheizt, dort etwa 60 min bei dieser Temperatur hält, und so gesintert und gleichzeitig durchkeramisiert wird.

Nach der Erfindung ist es nun auch problemlos möglich zu dem Schlicker mindestens eine weitere Komponente, insbesondere eine metallische oder metallhaltige Komponente, insbesondere als Farbpigment zuzumischen, um bestimmte gewünschte Farben, Marmorierungseffekte oder physikalische Eigenschaften wie Suszeptibilitäten z. B. für Magnetismus, Induktion oder best. Wellenbereiche zu erreichen.

Dabei kann die weitere Komponente homogen im fertigen Schlicker verteilt werden und so dem daraus gebildeten Formkörper an jeder Stelle gleiche Eigenschaften verleihen; die weitere Komponente kann dabei nur der ersten oder der zweiten Fraktion zugeführt werden, z. B. um das Korngrößenspektrum der jeweiligen Fraktion zu berücksichtigen.

Des weiteren ist es nach der Erfindung relativ leicht möglich, durch geeignete Führung des Gießvorganges mit mindestens zwei unterschiedlichen Schlickern auch inhomogene, schichtig oder schalig aufgebaute Formkörper, mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften und/oder Farben zu erreichen.

Darüber hinaus sei an dieser Stelle erwähnt, daß auf die nach dem o. g. Verfahren hergestellte Sinterkörper auch entsprechend geeignete, konventionelle Glasuren aufgebracht werden können, deren Ausdehnungskoeffizient an den des Sinterkörpers angepaßt ist.

Zur weiteren Veranschaulichung des bisher beschriebenen Verfahrens wird die Erfindung nachstehend an Hand von zwei Beispielen näher erläutert:

## Beispiel 1

### 1. Vorbereitung des Schlickers

Der Gießschlicker wird aus zwei Kornfraktionen, Kornfraktion < 63  $\mu\text{m}$  (Kornfraktion 1) und Kornfraktion < 7  $\mu\text{m}$  (Kornfraktion 2) des Glaspulvers unter Zugabe des vollentmineralisierten Wassers zusammengestellt.

Typische Korngrößenverteilungen der Kornfraktion 1 und 2 zeigen die Fig. 1 bis 3, wobei die Fig. 2 und 3 zwei alternative Feinkornverteilungen vorstellen.

Die Kornfraktionen 1 und 2 werden, wie im folgenden beschrieben, vorbereitet:

#### 1.1 Vorbereitung der Kornfraktion 1

Über den Bodenablauf abgelassene und im Wasser abgeschreckte Glasschmelze (Bodengriß) wird in einer Kugelmühle, deren Mahlgefäß aus Hartporzellan und deren Mahlkugeln aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen, mehrere Stunden lang trocken, oder nur unter geringfügigem Wasserezusatz gemahlen. Der Kornanteil < 63  $\mu\text{m}$  wird als Kornfraktion 1 zur Vorbereitung des Gießschlickers verwendet. Die Parameter des Mahlprozesses (Füllgrad, Mahlkörper/Mahlgutverhältnis und Mahldauer) werden so gewählt, daß möglichst genau das in Fig. 1 aufgeführte Kornspektrum erreicht wird. Im konkreten Beispiel betrug das Mahlkörper/Mahlgutverhältnis = 2 : 1 und die Mahldauer 10 h.

## 1.2 Vorbereitung der Kornfraktion 2

Das in einer, wie oben beschriebenen, Kugelmühle trocken vorgemahlene und durch ein 100  $\mu\text{m}$ -Sieb abgeseibte, aus dem Bodengriß gewonnene Glas-Pulver wird einer weiteren Zerkleinerung in einer Rührwerkskugelmühle mit Hartkunststoff beschichtetem Mahlbehälter und Rührwerk unterzogen. Als Mahlfluid wird eine Mischung aus 90 Gew.-% Wasser und 10 Gew.-% Isopropanol verwendet. Als Mahlkörper dienen Aluminiumoxiddkugeln mit einem Durchmesser zwischen etwa 0,6 und 1 mm. Die Mahldauer beträgt in Kreislaufmahlung 5 h. Nach dem Mahlprozeß wird die Suspension durch Gefriertrocknung schonend getrocknet und als Kornfraktion 2 (< 7  $\mu\text{m}$ ) zusammen mit Kornfraktion 1 (< 63  $\mu\text{m}$ ) zur Vorbereitung des Gießschlickers verwendet.

## 1.3 Vorbereitung des Gießschlickers

Zur Vorbereitung des Schlickers wurde das Glaspulver, in dem der Anteil der Kornfraktion 1 (< 63  $\mu\text{m}$ ) 75% und der Anteil der Kornfraktion 2 (< 7  $\mu\text{m}$ ) 25% beträgt, mit vollentmineralisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 80/20 abgewogen und in einer Hartporzellan-Kugelmühle mit Hilfe von zylindrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkörpern ( $\varnothing = 10$ ,  $h = 10$  mm) mehrere Stunden (ca. 20 h) homogenisiert. Nach der Homogenisierung werden folgende Eigenschaften des Schlickers bestimmt:

Korngrößenverteilung (mittels Lasergranulometer),  
Dichte (Litergewicht)  
Temperatur  
pH-Wert  
Wassergehalt (Feuchtigkeit)  
elektrische Leitfähigkeit,  
Auslaufzeit (25 ml Schlicker v. einer definierten Bürette) bzw. Viskosimeter (mit Hilfe v. Rotationsviskosimeter).

Eine typische Korngrößenverteilung des Schlickers zeigt Fig. 4. Als Kriterien zur Beurteilung des Gießschlickers wurden, basierend auf früheren Erfahrungen hinsichtlich der Relation zwischen gemessenen Eigenschaften und Gießverhalten des Schlickers und/oder Eigenschaften des Scherbens, die in Fig. 1—4 und in der Tabelle aufgeführten Werte angewendet, die erfahrungsgemäß gute Ergebnisse garantiert haben.

## 2. Gießvorgang

## 2.1 Vorbereitung der Gipsform

Vor dem ersten Einsatz können die gelieferten Gipsformen bei 40°C vorgetrocknet werden. Vor dem ersten Gießvorgang werden die inneren Flächen der Form mit einem mit Alkohol getränkten Papiertuch abgewischt. Anschließend können sie für 15 min mit vollentmineralisiertem Wasser gefüllt werden.

## 2.2 Gießen, Entformen, Verputzen und Trocknen

Nach Ausgießen des Wassers wird die Form mit Schlicker gefüllt. Während der Standzeit wird die Wandstärke des Gießlings beobachtet. Zum Erreichen der gewünschten Wandstärke von z. B. ca. 3 mm werden Standzeiten von ca. 10—15 min benötigt. Nach Erreichen der gewünschten Wanddicke wurde die Restmasse zurück in die Mühle gegossen und auf der Rollbank weiter gerollt, um ein eventuelles Absetzen der Körner

zu verhindern.

Nach dem Rückgießen wird der entstandene Scherben für 10—15 min bei Tiegeln und Schüsseln bis 100 mm Durchmesser, bzw. bis zu 30 min bei größeren Gefäßen zum Abschwinden in der Form gelassen. Die Entformung erfolgte meistens beim Umdrehen der Form selbsttätig, oder sie wird durch ein sehr vorsichtiges Anblasen mit leichtem Luftdruck mit Hilfe der Preßluftpistole erreicht.

Die Gießlinge werden direkt nach der Entformung mit einem feuchten Naturbzw. Kunststoffschwamm verputzt und anschließend von Raumtemperatur bis 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 3. Vorbrennen (Schrühbrand)

Nach der Trocknung werden die Gießlinge in einem elektrisch- oder gasbeheizten Laborkammerofen nach folgendem Temperaturprogramm gebrannt:

300 K/h	500 °C	1 h
300 K/h	600 °C	1 h

Bei größeren Gefäßen ( $\varnothing > 100$  mm) muß darauf geachtet werden, daß die Brennunterlage plan geschliffen ist. Dabei kann es auch vorteilhaft sein, die Grünlinge vor der direkten Strahlung der Heizelemente oder der Brennerflamme abzuschirmen (Abmuffelung).

## 4. Glasieren

## 4.1 Vorbereiten der Glasur

Als Ausgangsmaterial wird die auf 5  $\mu\text{m}$  selektierte Kornfraktion 2 des Glaspulvers verwendet. Das Pulver wird mit vollentmineralisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 50 : 50 abgewogen und in einer Hartporzellan-Kugelmühle mit Hilfe von zylindrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkörpern ( $\varnothing = 10$ ,  $h = 10$  mm) mindestens 20 h homogenisiert (Suspension/Mahlkörper-Gewichtsverhältnis 2 : 1)

## 4.2 Glasieren

Die bei 600°C vorgebrannten Gefäße werden vor dem eigentlichen Glasieren für ca. 15-25 s in vollentmineralisiertes Wasser eingetaucht, um die bei dem noch relativ stark porösen Scherbens vorhandene Saugkraft zu vermindern.

Nach Abtropfen des Wasserüberschusses wird der Scherben zwecks Eintragung der Glasurschicht in dem entsprechend 4.1 vorbereiteten Glasurschlicker eingetaucht. Zum Abfließen des Glasurschlickerüberschusses wird das Gefäß anschließend so abgestellt, daß sich möglichst alle Flächen in einer geeigneten Position befinden. Zur Vermeidung der beim Antrocknen der ablaufenden Glasur entstehenden Abtropfnasen werden an Berührungs-(Stütz)-Punkten Schwammunterlagen gelegt.

Nach dem die aufgetragene Glasurschicht so getrocknet ist, daß die Gefäße ohne Beschädigungsgefahr für die Glasur berührt werden können, werden sie im Trockenschrank zur Trocknung bei 40°C, 6 h, und anschließend bei 110°C ebenfalls 6 h abgestellt.

Glasierte und getrocknete Gefäße werden anschließend z. B. nach folgendem Temperaturprogramm gebrannt:

## Sinterprogramm

300 K/h	500 °C	1 h
180 K/h	750 °C	0 h
60 K/h	815 °C	1 h
180 K/h	1150 °C	1 h
120 K/h	RT	

Wenn glasiges Ausgangsmaterial eingesetzt wird und HQMK als kristalline Hauptphase erreicht werden sollen, endet das Sinterprogramm bei 900°C.

## Beispiel 2

Die Vorgehensweise ist ähnlich wie im Beispiel 1 beschrieben, mit folgenden Modifikationen:

Bei der Vorbereitung der Kornfraktion 2 wird als Mahlfliuid reines vollentmineralisiertes Wasser verwendet. Die Suspension wird nicht getrocknet, sondern nach entsprechender Berechnung der Anteile, so daß ein Feststoffanteil von 80% und ein Anteil der Kornfraktion < 7 µm von 25% erreicht werden kann, direkt als Komponente des Gießschlickers gemäß 1.3 verwendet.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind:

- Herstellung komplexer Geometrien, wie sie durch die Heißformgebung von Glas/Glaskeramik nicht erzielt werden können
- Herstellung von Glaskeramiken ohne Keimbildner (hier wirken die Korngrenzen als Keime)
- Herstellung von Glaskeramiken ohne Läutermittel
- Verwendung von Recycling-Glas und/oder Glaskeramik
- Flexibilität in der individuellen Formgebung von kleinen Losgrößen bis zur Massenproduktion
- die Möglichkeit zur Ausbildung von reliefartigen Oberflächen
- die Herstellung von Kompositen, durch einfaches Zumischen von weiteren, insbesondere metallischen Komponenten ist möglich oder z. B. eine dekorative Marmorierung, insbesondere durch Zumischen von Farbpigmenten
- selbststabilisierender Schlicker mit hohem Feststoffgehalt und geringer Trockenschwindung, ohne plastische Anteile bzw. ohne Zusätze von organischen oder anorganischen Substanzen
- hohe Gründichte, z. B. > 70%, mit ausgezeichneter Formstabilität und Festigkeit des Formkörpers ermöglicht Dichtintern im HQMK-Bereich mit der Folge einer sehr geringen Sinterschwindung, bei extrem kleinem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  des fertigen Formkörpers
- mehrschichtiger Aufbau durch entsprechende Steuerung des Gießprozesses.

1. Verfahren zur Herstellung von dichtgesinterten Glaskeramik-Formkörpern, mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $-0,5 \times 10^{-6}/K$  bis  $1,8 \times 10^{-6}/K$  im Bereich zwischen 20°C und 700°C, wobei feinkörniges, keramisierbares Glas und/oder Glaskeramik-Pulver aus dem System  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  im Schlickerguß mittels poröser Formen zu einem Grünkörper geformt, getrocknet und dann bei Temperaturen ab 700°C bis zum Erreichen der Sintertemperatur bis zu relativen Dichten von größer 0,96 gesintert und keramisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas und/oder die Glaskeramik in einer ersten Korngrößen-Fraktion von mindestens 90% kleiner 63 µm und in einer zweiten Korngrößen-Fraktion kleiner 7 µm, in einem Verhältnis der Fraktionen zueinander zwischen 2 : 1 und 4 : 1, zu einem stabilen, gießfähigen Schlicker, mit einem Feststoffanteil bis zu 85% zubereitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein keramisierbares Glas und/oder eine Glaskeramik mit einem Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

$Li_2O$	2,0	-	6,0
$Na_2O$	0	-	4,0
$K_2O$	0	-	4,0
$\Sigma Na_2O + K_2O$	0	-	4,0
$MgO$	0	-	3,0
$ZnO$	0	-	4,0
$CaO$	0	-	1,0
$SrO$	0	-	2,0
$BaO$	0	-	3,5
$Al_2O_3$	17	-	28
$SiO_2$	50	-	75
$TiO_2$	0	-	7,0
$ZrO_2$	0	-	3,5
$SnO_2$	0	-	2,0
$\Sigma TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$	2,0	-	7,0
$P_2O_5$	0	-	8,0

mit färbenden Komponenten wie  $V_2O_5$  0—2,0;  $Cr_2O_3$  0—2,0;  $MnO_2$  0—2,0;  $Fe_2O_3$  0—2,0;  $CoO$  0—2,0;  $NiO$  0—2,0 eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer bis 900°C gesinterten Glaskeramik mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich zwischen 20 und 700°C von  $0,0 \pm 0,5 \times 10^{-6}/K$  Hochquarz-Mischkristalle (HQMK) als wesentliche Kristallphase ausgebildet werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer bis 1200°C gesinterten Glaskeramik mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im Bereich zwischen 20 und 700°C von  $0,0 \pm 0,5 \times 10^{-6}/K$  bis  $1,8 \times 10^{-6}/K$  als wesentliche Kristallphase Keatit-Mischkristalle erzeugt werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der grüne Formkörper nach der Trocknung, vor dem Sintern und/oder Keramisieren bei Temperaturen bis 600°C getempert und anschließend mittels eines Glasurschlickers glasiert wird. 5
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 100% des Anteils des keramisierbaren Glases der Korngrößen-Fraktion 90% kleiner 63 µm durch bereits keramisiertes Pulver des gleichen chem. Zusammensetzungsbereiches ersetzt werden. 10
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 100% des Anteils des keramisierbaren Glases der Korngrößen-Fraktion kleiner 7 µm durch bereits keramisiertes Pulver ersetzt werden. 15
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der gesinterten Glaskeramik Hochquarz- und Keatit-Mischkristalle als wesentliche Kristallphasen ausgebildet werden. 20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlicker aus den naß vermahlenen und als wäßrige Suspension aufbereiteten Korngrößen-Fractionen als den Ausgangskomponenten hergestellt wird. 25
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlicker auf einen Wassergehalt von kleiner 23%, insbesondere von 17,5% bis 18,5% eingestellt wird. 30
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Korngrößen-Fraktion, insbesondere die mit Korngrößen kleiner 7 µm, nachdem sie naß aufbereitet wurde, insbesondere durch Gefriertrocknung getrocknet wird und in trockener Form der anderen, als wäßrige Suspension aufbereiteten Ausgangskomponente zur Herstellung des Schlickers beigegeben wird. 35
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glasurschlicker aus einer naß aufbereiteten und anschließend getrockneten und gepulverten Korngrößen-Fraktion kleiner 5 µm durch Zusatz von entmineralisiertem Wasser im Gewichtsverhältnis 50 : 50 hergestellt wird. 40
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein Brennprogramm durchläuft, das von Raumtemperatur mit etwa 5 K min<sup>-1</sup> auf 500°C aufheizt, bei dieser Temperatur etwa 60 min hält, dann mit 1 bis 5 K min<sup>-1</sup> weiter auf 750°C aufheizt, ohne Haltezeit anschließend mit 0,5 bis 1 K min<sup>-1</sup> auf 815°C weiterheizt, bei dieser Temperatur etwa 60 min hält und dann mit 3 bis 5 K min<sup>-1</sup> bis zur Temperatur von 1200°C weiterheizt, dort bis zu 60 min bei dieser Temperatur hält, und so gesintert und durchkeramisiert wird. 50
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorgetempert und glasierter Formkörper gesintert und durchkeramisiert wird. 55
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem Schlicker mindestens eine dritte, weitere Komponente, insbesondere eine metallische oder metallhaltige, insbesondere als Farbpigment zugemischt wird. 60
16. Verfahren nach dem Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere(n) Komponente(n) homogen im Schlicker verteilt wird/werden. 65

17. Verfahren nach dem Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere(n) Komponente(n) der ersten oder der zweiten Komponente zugegeben wird/werden.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß mittels der weiteren Komponente(n) der Formkörper inhomogen, schichtig und/oder schalig aufgebaut wird, dadurch, daß die weitere(n) Komponente(n) nur Anteilen der zur Bildung des Formkörpers benötigten Schlickermenge zugegeben wird/werden und der Gießprozeß schrittweise geführt wird.

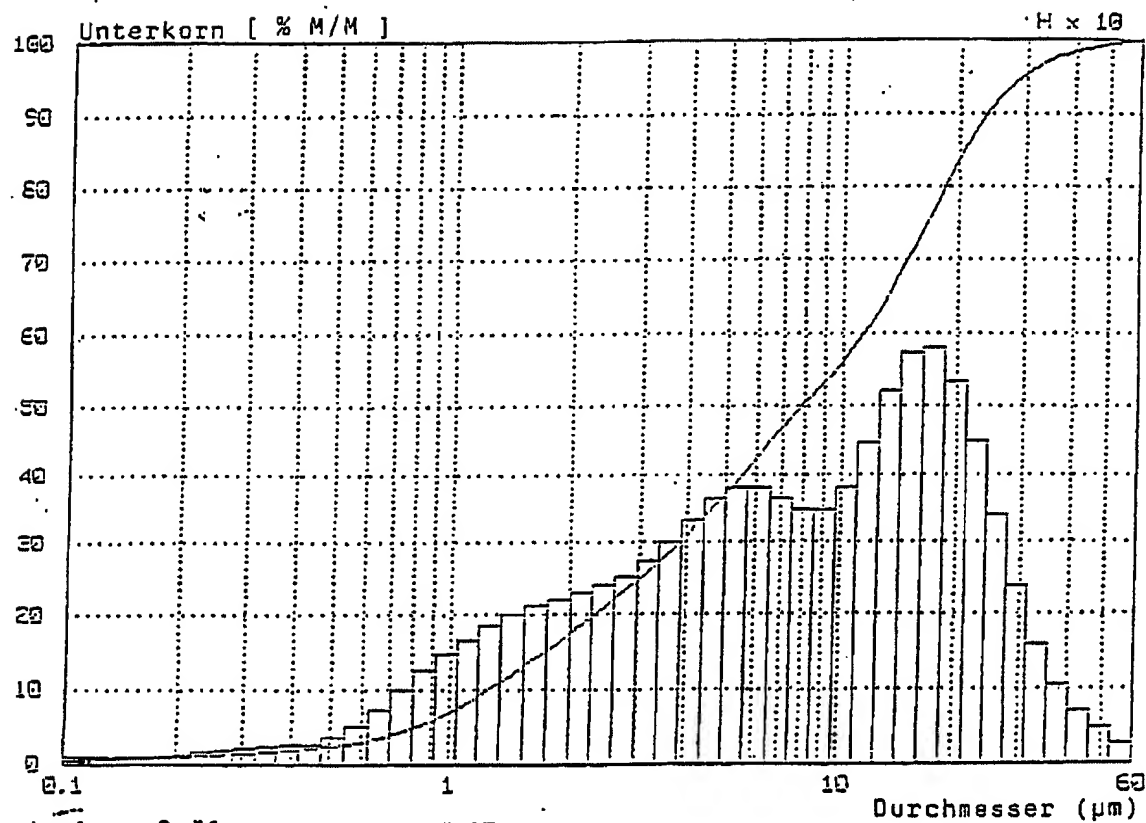
19. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere(n) Komponente(n) in Anteilen von 0 bis 50 (in Gew.-%), bezogen auf den getrockneten Formkörper zugegeben werden.

---

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---

Fig. 1



mittlere Größe : 7.97 µm

Durchmesser für 10 % : 1.27 µm

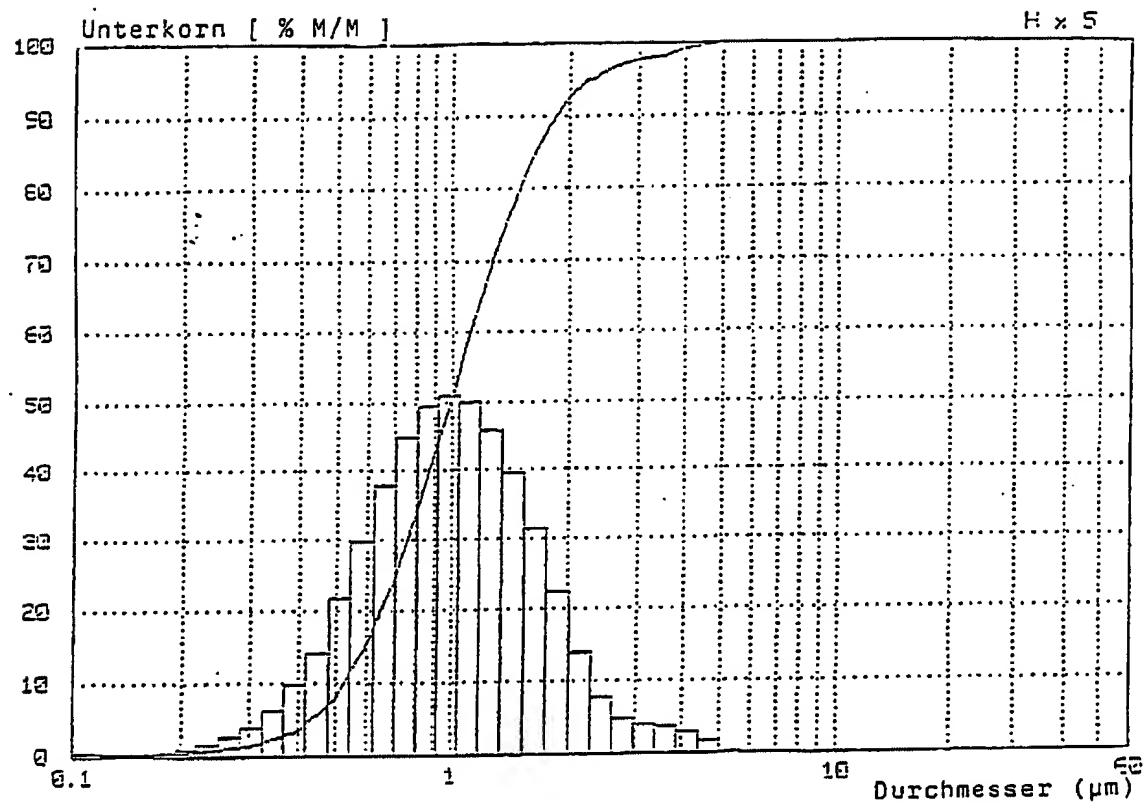
50 % : 23.71 µm

200 &lt; Konzentration &lt; 400 : 250

0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
1	0.3	0.8	1.3	1.9	2.5	2.9	3.7	4.7	5.9	6.9
10	1.1	1.3	1.5	1.4	1.5	1.6	2.0	2.2	2.5	2.9
1	8.1	9.2	10.3	11.4	12.5	13.4	17.2	18.9	21.1	23.3
10	3.1	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
1	25.3	27.8	30.9	34.0	37.0	39.9	42.4	44.8	46.9	50.4
10	5.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	20.0	22.0
1	53.4	55.2	56.9	58.9	61.9	64.9	67.9	72.9	79.2	83.9
10	24.0	25.0	25.0	22.0	25.0	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0
1	50.4	52.5	54.3	55.5	57.7	59.5	60.2	60.5	60.9	100.0



Fig. 2



mittlere Größe : 0.95 µm

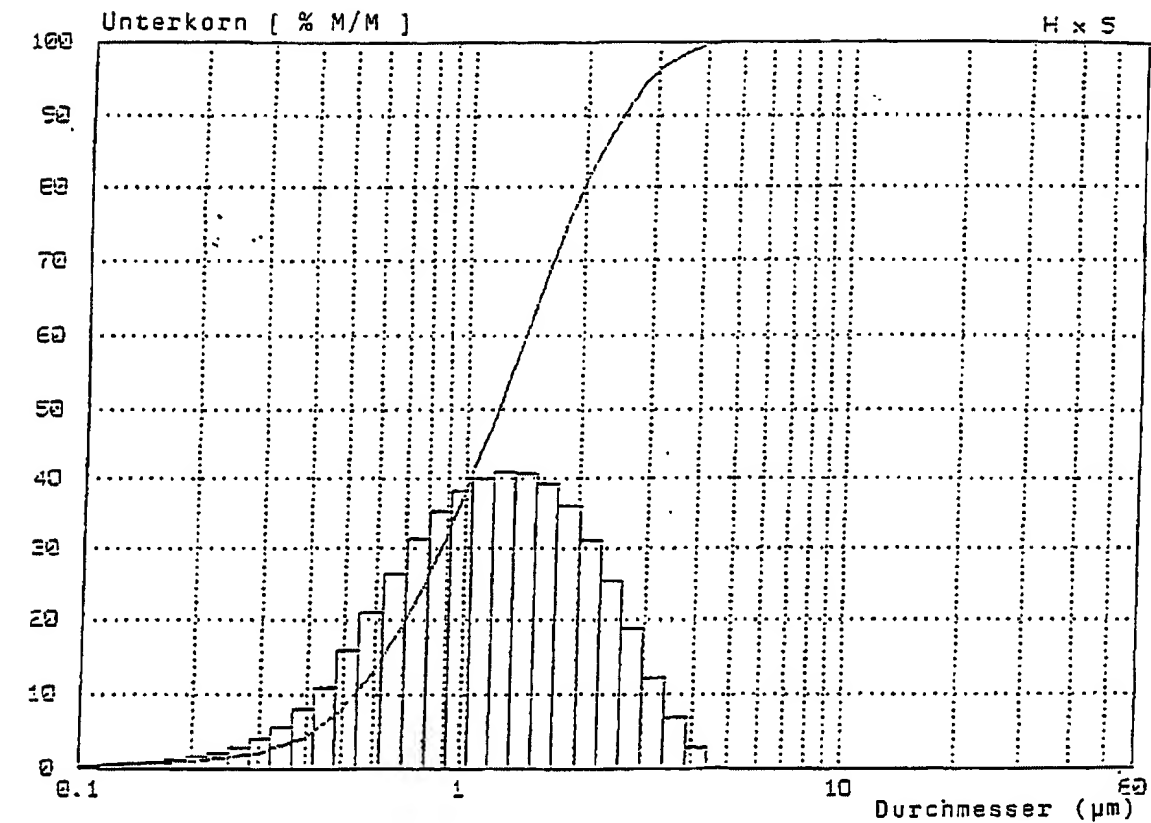
Durchmesser für 10 % : 0.55 µm

SD : 1.55 µm

200 &lt; Konzentration &lt; 400 : 217

0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
%	0.0	0.4	1.4	5.5	6.0	15.4	24.2	33.5	41.5	50.8
0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
%	53.4	55.0	70.5	75.5	82.5	85.1	92.5	94.7	95.4	97.2
0	3.1	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
%	57.8	58.4	59.2	59.7	59.8	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	20.0	22.0
%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0	24.0	25.0	28.0	32.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0
%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

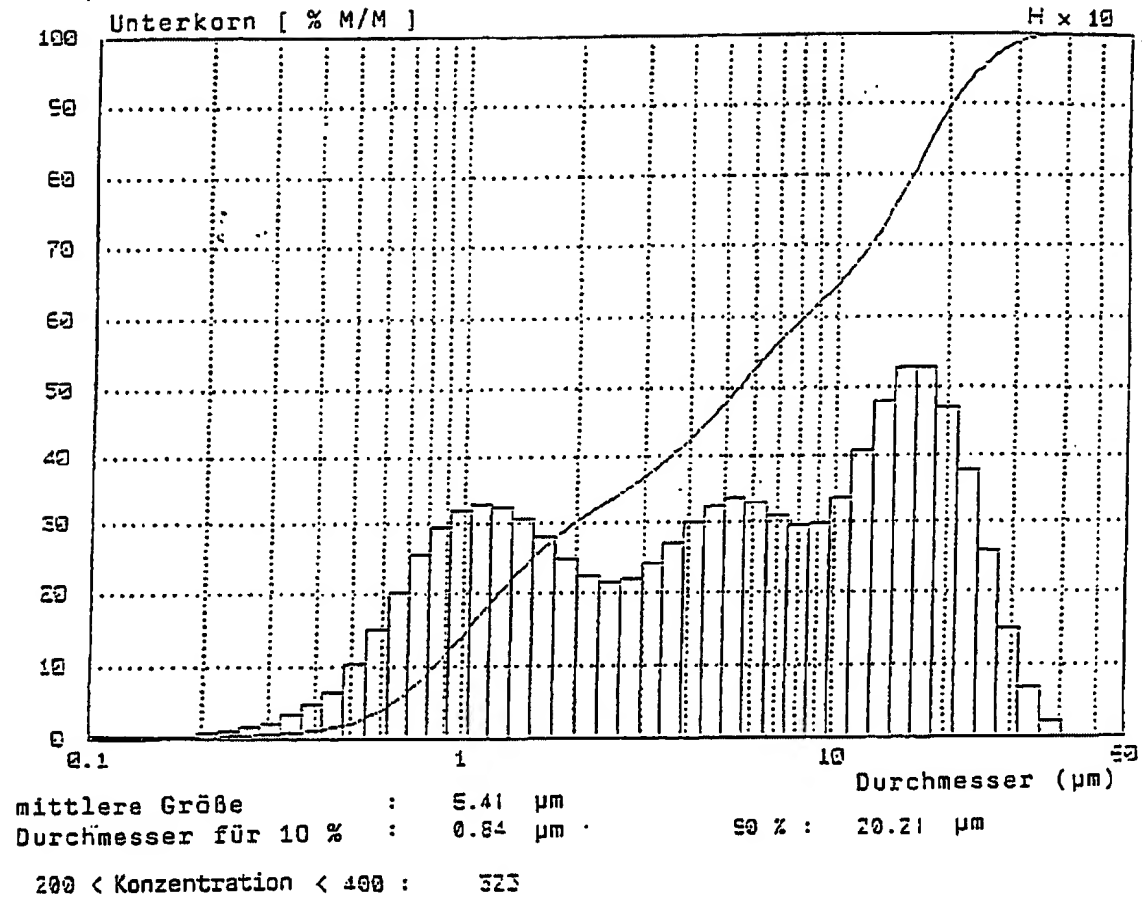
Fig. 3



mittlere Größe : 1.21 µm  
 Durchmesser für 10 % : 0.54 µm      99 % : 3.56 µm  
 200 < Konzentration < 400 : 288

D	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
%	0.2	0.9	2.2	4.3	7.9	13.1	19.2	25.9	32.0	38.1
D	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.0	2.2	2.5	2.8
%	43.9	49.5	54.5	59.0	67.4	74.2	80.5	85.2	90.6	94.5
D	3.1	3.2	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
%	95.6	98.2	99.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
D	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	16.0	18.0	20.0	22.0
%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
D	24.0	25.0	29.0	32.0	36.0	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0
%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Fig. 4



D	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
%	0.0	0.2	0.5	1.1	2.1	3.6	5.3	6.6	11.5	14.1
D	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.0	2.2	2.5	2.6
%	16.5	18.6	20.6	22.6	25.7	28.2	30.2	31.6	32.6	33.7
D	3.1	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
%	37.4	39.7	42.5	45.3	48.0	50.4	52.7	54.7	56.5	58.6
D	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	20.0	22.0
%	62.1	64.5	67.0	69.6	72.3	75.1	80.6	85.5	90.6	92.6
D	24.0	25.0	26.0	27.0	28.0	40.0	45.0	50.0	55.0	59.0
%	95.3	97.0	98.2	99.3	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Tabelle

Schlicker	Eigenschaften des Schlickers				
	Wasser- gehalt	Dichte	PH-Wert	elektrische Leitfähigkeit	Auslaufzeit (25ml)
	%	g/cm <sup>3</sup>		μS/cm	s
I	20,1	1,93	n.b.	346	22ml/25ml 83/116 T = 26°C
II	19,8	1,94	n.b.	341	10ml/25ml 50/206 T = 26°C
III	20,3	1,94	10,0	335	17ml/25ml 86/125 T = 21°C
IV	20,0	1,92	10,1	351	17ml/25ml 87/143 T = 22°C
V	20,0	1,92	10,2	336	20ml/25ml 92/137 T = 22°C

n.b. - nicht bestimmt